

Forsøgsrapport

Biogas 2020 projektet

Biogasproduktion i forbindelse med rensning af industrispildevand

Resultater af forsøg på Thise mejeri

Introduktion

Denne rapport omhandler resultaterne af forsøg med rensning af spildevand fra mejeriet i Thise, Thise Mejeri.

Mejeriet er baseret på produktion af økologiske mejeriprodukter som mælkeprodukter, yoghurtprodukter og oste som smøreoste og skæreoste. Der ud over opredes protein fra valle, der afhændes til anden side for forædling til proteinpulver med diverse tilsætsstoffer.

Forsøgene er gennemført on site på ubehandlet spildevand fra mejeriet i vinter-foråret 2018.

Forsøgene er gennemført som en del af Biogas 2020 projektet i et samarbejde mellem Thise Mejeri, Agro Business Park, TelTec (Norge) og University of South-Eastern Norway - Department of Process, Energy and Environmental Technology (Telemark).

Tjele juni, 2018

Indholdsfortegnelse:

0	Sammendrag	4
1	Indledning	5
2	Formålet	5
3	Materialer og metoder	5
3.1	Anlægsleverandør	5
3.2	Anlægsopbygning	6
3.3	Analysemetoder	6
3.4	Førsøgsperioder	7
4	Resultater	8
4.1	Styring af anlægget	8
4.2	Indkøring af anlæg, driftsfase 1 og 2	8
4.3	Balanceberegninger for driftsfase 3	8
4.4	Balanceberegninger for driftsfase 4	9
4.5	Balanceberegninger for driftsfase 5	10
4.6	Organisk belastning	11
4.7	Biogasproduktionen	12
4.8	Resultater af efterudrådninger	14
5	Diskussion	15
5.1	Vurdering af TS og VS analyser	15
5.2	Vurdering af COD analyser	15
5.3	Vurdering af VFA analyser	15
5.4	Vurdering af kvælstofanalyser	16
5.5	Vurdering af fosforanalyser	16
5.6	Vurdering af metanalyser	16
6	Forslag til fuldskala anlægsopbygning	17
6.1	Spildevandet	17
6.2	Biogasproduktionen	17
6.3	Anlægsopbygning	17
7	Konklusion	19
	Bilagsoversigt	20
	Bilag 1	21
	Systemelementer i Baby-UASB anlæg	21
	Fortank	21
	Pumpestation	21
	Biogasproducerende anlæg	21
	Gasopsamlingsbeholder:	22
	Bilag 2	24
	Erfaringer med drift af biogasanlæg på mejerispildevand	24
	Indledning	24
	UASB anlæg konstruktion	24

Førsøgsrapport Thise Mejeri, juni 2018

Belastningsforhold	24
Effektivitet af UASB anlæg	25
Behov for mikro-næringssalte.....	26
Referenceliste.....	27
Bilag 3.....	28
Fotos fra laboratorieforsøg, BF og efterudrådning	28
Bilag 4.....	29
Fotos af resultater af glødetabsanalyser	29

0 Sammendrag

Denne forsøgsrapport beskriver erfaringerne fra test af en speciel UASB konstruktion i lille skala som et anlæg, der har et volumen på 18 liter.

Resultaterne viser, at anlægget er i stand til at tilbageholde slam i UASB-tanken indtil der opnås en biogasproduktion på i størrelsesordenen 1 l/l time. Ved gasproduktion højere end dette niveau vaskes der slam ud af anlægget, og anlæggets effektivitet falder. Dette modsvarer en belastning på cirka 5 kg COD/m³ døgn eller cirka 2,5 kg VS/m³ døgn.

Metankoncentrationen i den producerede biogas har været cirka 89 +/- 2%. Metankoncentrationen har været stabil indenfor dette interval selv ved reduceret COD omsætning.

Set i forhold til litteraturen kan det konstateres, at anlægget med denne konstruktion ikke er helt så effektivt og ikke kan belastes lige så hårdt som anlæg i fuld skala.

Det forventes umiddelbart, at der er en skalerings-effekt ved opskalering, hvor en højere væskesøjle sikrer sikrer en bedre tilbageholdelse af slam i anlægget. Det er ikke muligt på det foreliggende grundlag at opnå en indikation af, hvad dette betyder for belastningsforhold og omsætningseffektivitet i fuld skala i forhold til denne Baby-UASB skala.

1 Indledning

Førsøgene beskrevet i nærværende rapport er gennemført som en del af Biogas 2020 projektet, som er et samarbejdsprojekt mellem norske, svenske og danske parter. Førsøgene er gennemført for at belyse, om en norsk UASB reaktor type er velegnet til behandling af mejerispildevand. Førsøgene er tilrettelagt for at belyse hvilken omsætnings hastighed for organisk stof og hvilken gasproduktion, det er muligt at opnå med den pågældende teknologi på det specifikke spildevand fra Thise Mejeri.

Førsøgsanlægget er udviklet i et samarbejde mellem TelTec, Universitetet i Syd-Øst Norge og Agro Business Park. Førsøgsanlægget er opbygget og idriftsat af Agro Business Park og herefter overflyttet til Thise Mejeri, hvor der er gennemført forsøg på de eksisterende spildevandsfaciliteter på mejeriet.

Førsøgene er foretaget på ubehandlet spildevand fra mejeriet. Det skal noteres, at spildevandet er mellemlagret i en mindre buffertank før tilførsel til det røranlæg, hvorfra UASB anlægget kan hente spildevand. I denne buffertank er der en vis grad af iltning og/eller forgæring af spildevandet, før det ledes videre til UASB anlægget.

Førsøgene har været udført i vinter- og forårsperioden 2018. Derfor er der nogen køling af spildevandet i nævnte buffertank. Dette medvirker til, at de biologiske processer, der kan finde sted i sådan en buffertank er begrænset. Det er imidlertid i april måned erfaret, at der er sort slam i spildevandet fra buffertanken. Dette sorte slam er formentlig bundfald, der med stigende temperatur er bundvendt.

Førsøgene på Thise Mejeri er gennemført i samarbejde mellem mejeriets driftspersonale og personale fra Agro Business Park.

2 Formålet

Formålet medørsøgene har været at undersøge mulighederne for at omsætte en del af det organiske indhold i mejerispildevand til biogas, således at produceret gas kan anvendes til en del af energiforsyningen af mejeriet henholdsvis dets spildevandsanlæg.

Formålet har været at belyse potentialet i at anvende spildevandet i en speciel, effektiv reaktortype med en kort opholdstid til at producere biogas. En produktion af biogas vil nedbringe det organiske indhold i spildevandet, som efterfølgende udsprøjtes eller nedsives i pilekultur. Produktionen af biogas vil medføre en bedre, sikrere drift af de eksisterende faciliteter, nedbringe lugtgener og bidrage positivt til driftsøkonomien.

3 Materialer og metoder

3.1 Anlægsleverandør

Anlægget er baseret på UASB teknologi ved en særlig driftsform, hvor der ved forøget belastning anvendes intermitterende opblanding af reaktorindhold.

UASB anlægget er leveret af TelTec University College of Southeast Norway.

Anlægget er baseret på udvikling af et fuldskala UASB anlæg til væskefraktionen fra svinegylle. Der ud over er anlægsopbygningen modificeret således, at den er anvendelig til forskellige former for industrispildevand med installationer til sikring af, at bakterieslam kan tilbageholdes i anlægget ved høj hydraulisk belastning. På denne måde kan bakteriernes opholdstid adskilles effektivt fra den hydrauliske opholdstid, og koncentrationen af bakterier holdes høj.

I nærværende sammenhæng er anlæggets funktion testet på spildevand fra Thise mejeri.

3.2 Anlægsopbygning

Anlægget består af følgende nedstrøms system-elementer, der er vist i bilag 1:

- Fortank på 600 liter med røreværk til opblanding af indhold
- VLT styret indpumpningspumpe med en kapacitet på 35 l/time ved 50 Hz
- Blandetank på 3,6 liter, hvor spildevand kan blandes med reaktorindhold
- Varmespiral i vandbad til opvarmning af spildevand og recirkulationsvand opstrøms reaktortanken
- Reaktortank, Baby-UASB på 20 liter med et væskevolumen på 18 liter
- Overløbstank på 2,7 liter med et væskevolumen, der afhænger af modtrykket i gassystemet
- VLT styret recirkulationspumpe, der pumper fra overløbstank til blandetank eller varmespiral, med en kapacitet på 35 liter / time ved 50 Hz
- Gasopsamlingsbeholder på 14 l
- Gasmåler (har ikke kunnet bruges på grund af stort trykfald)

Se også fotomateriale og beskrivelse i bilag 1.

På denne måde kan anlægget drives med eller uden blandetank, ved forskellige temperaturer, med forskellig recirkulationsgrad og hastighed samt ved varierende belastning.

Fortanken har fået tilført spildevand 6 gange i løbet af testperioden. I disse sammenhænge er der lavet analyser af spildevandet til fortanken, ligesom der er lavet analyser af fortank-indholdet 1 gang ugentligt i driftsperioden.

3.3 Analysemetoder

Nedenfor er angivet de analyser, der løbende er udført igennem projektet samt analysemetoderne.

Variabel	Dimension	Metode	Note
TS og VS	%	DS204	Vejenøjagtighed 0,01 gram \pm 0,01
BF	ml/l	-	2 timer
COD	mg/l	DS/ISO 15705:2006	
COD	mg/l	HACH	Kromatografi
COD filt	mg/l	HACH	Kromatografi
VFA	mg/l	143 Dionex IC-EC	Myresyre, eddikesyre og propionsyre

Nitrogen, total	mg/l	DS/ISO 29441:2010	
Amm-N filt.	mg/l	DS/EN ISO 11732 2005	
P-total	mg/l	DS/EN ISO 6878:2004	
Restgas potentiale	-	-	Gasmængde i forhold til tilført vådvægt, TS mængde og VS mængde.

Tabel 1 Oversigt over analyser, der løbende er udført i projektet

3.4 Forsøgsperioder

Anlægget er drevet over en periode på totalt 98 døgn. Inkluderet heri er følgende driftsfaser:

- Fase 1: Opstart og indkøring af anlæg på bakterieslam fra TelTec og fra renseanlægget hos Flensted Industries. Driftsperiode 15 døgn.
- Fase 2: Oplastning med spildevand til medium belastning på mejeriet. Driftsperiode 15 døgn.
- Fase 3: Driftsstabilisering ved medium belastning. Driftsperiode 32 døgn.
- Fase 4: Oplastning med spildevand til høj belastning. Driftsperiode 19 døgn.
- Fase 5: Nedlastning til medium belastning. Driftsperiode 7 døgn.

Efter fase 5 er anlægget demonteret, rengjort og returneret til Norge.

Der er ikke opnået stabil drift i fase 4. Derfor er der alene lavet en intensiv analysefase i fase 3, hvor der er opnået god driftsstabilitet.

Under fase 5 er driftsstabiliteten som svarende til fase 3 genvundet over 5 døgn.

4 Resultater

4.1 Styring af anlægget

Anlægget er opbygget som et 220 V forsynet anlæg. Det betyder, at maskinkomponenterne forsynes med 220V. Det har været en udfordring at finde pumper til denne spænding, og de anskaffede pumper har undergået ombygning i flere omgange for at virke effektivt ved denne spænding.

Spændingen på strømforsyningen hos Thise har vist sig at være svingende i en udstrækning, der indledningsvist har givet driftsstop. Styresystemet er derfor blevet forsynet med en UPS til sikring af, at PLC'en ikke går i fejlmåde.

Der har således været en række uforudsete forhold at tage vare på, inden anlægget effektivt kunne belastes med spildevand.

Anlægget styres via en PLC, der er indbygget i styreskabet. PLC'en programmeres via en SIM-kort teleopkobling med "hjemmeside" for anlægget. Herfra kan maskinernes driftstid justeres "on" og "off" i sekunder. Der ud over kan temperaturtransmittere aflæses med $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ usikkerhed, og gasproduktionen kan aflæses for så vidt, gasmåleren leverer driftssignaler.

Pumperne er forsynet med VLT styring. Frekvensen inddateres på VLT'erne.

4.2 Indkøring af anlæg, driftsfase 1 og 2

Indkøringen i fase 1 viste sig ganske problemfri, når der ses bort fra de tekniske problemer, der er angivet i afsnit 4.1. Af samme grund blev denne periode begrænset til 15 døgn, og anlægget hurtigt overført til mejeriet.

Over fase 2 på mejeriet led anlægget under spændingsproblemerne i elforsyningen. Som nævnt blev disse løst med en UPS.

4.3 Balanceberegninger for driftsfase 3

Belastningen på anlægget er i denne periode gennemsnitligt 4,6 kg COD/m³ døgn.

Nedenstående tabel viser balanceberegningerne for de forskellige analyser. Alle data er baseret på 1.000 l / 1.000 kg spildevand til anlægget.

Variabel	enhed	ind	+ vand	=	Ud	+ biogas	+ bakteriemasse
Vådvægt	kilo	1.000,0		=	999,3	+ 0,6	+ 0,1
TS	kilo	3,13	+ 0,03	=	2,32	+ 0,63	+ 0,06
VS	kilo	1,71	+ 0,03	=	0,81	+ 0,63	+ 0,06
COD _H	kilo	3,45		=	1,00	+ 1,88	+ 0,07
COD	kilo	2,95		=	0,89	+ 1,88	+ 0,07

Vandforbruget til biogasproduktion er beregnet som 5% af VS omsætningen. Normalt påregnes et gennemsnit for organisk stof på 10%, men da spildevandet forventes at have et højt indhold af mælkesukker, er det biokemiske vandforbrug sat til 5%.

COD_H er værdier opnået med HACH udstyr.

Tabel 2 Balanceberegninger for de forskellige analyser

Det kan noteres, at COD filt_H for udrådnat spildevand er fundet til 309 mg/l, analyseret med HACH.

Ved sammenlægning af de 2 sider af balanceberegningerne kan det konstateres, at der er store afvigelser i balancerne. For VS og COD $_H$ gælder, at indgangsmassen er noget større end udgangsmassen, mens der er bedre overensstemmelse for TS og COD.

Metankoncentrationen i den producerede biogas har igennem perioden været 89%. Dette er en meget høj koncentration, men det skal ses i sammenhæng med den meget lave koncentration af organisk stof, der giver mulighed for, at en stor del af den producerede kultveilt kan opløses i spildevandet som bikarbonat.

Som det ses, er COD værdien i den brint, der indgår som biokemisk bundet vand i biogas, herunder metan, ikke beregnet.

Balancerne for næringsalte som N og P er givet i tabellen nedenfor. Her er talværdierne baseret på 1.000 l spildevand ind.

Variabel	Enhed	ind	Ud
Total-N	gram	106	123
Amm-N	gram	70	106
Tot-P	gram	24,3	23,5

Tabel 3 Balancerne for kvælstof og fosfor

Tabellen viser, at for total-N er der nogen ubalance, og ved sammenligning med Amm-N ud synes det klart, at Total-N ind er noget undervurderet.

Balancerne for flygtige organiske syrer som myresyre, eddikesyre og propionsyre er givet i tabellen nedenfor. Også her er talværdierne baseret på 1.000 l spildevand ind.

Variabel	Enhed	ind	Ud
Myresyre	gram	14	4
Eddikesyre	gram	453	125
Propionsyre	gram	193	20

Tabel 4 Balancerne for flygtige organisk syrer

Der ses betydelig reduktion af koncentrationen af flygtige organiske syrer gennem anlægget, og det er særligt at bemærke, at reduktionen af propionsyre er næsten 90%. Det kan noteres, at propionsyre normalt nedbrydes langsomt og er kendt som en syre, der hæmmer væksten af de eddikesyrespaltende metanbakterier.

4.4 Balanceberegninger for driftsfase 4

I fase 4 er belastningen på anlægget øget fra gennemsnitligt 4,6 til gennemsnitligt 6,4 kg COD/m³ døgn.

Nedenstående tabel viser balanceberegningerne for de forskellige analyser. Alle data er baseret på 1.000 l / 1.000 kg spildevand til anlægget.

Variabel	enhed	Ind	+ vand	=	ud	+ biogas	+ Bakteriemasse
Vådvægt	kilo	1.000,0		=	999,6	+ 0,4	+ 0,0

TS	kilo	3,31	+	0,02	=	2,18	+	0,39	+	0,04
VS	kilo	1,95	+	0,02	=	0,90	+	0,39	+	0,04
COD _H	kilo	3,597			=	1,077	+	1,18	+	0,05

Vandforbruget til biogasproduktion er beregnet som 5% af VS omsætningen. Normalt påregnes et gennemsnit for organisk stof på 10%, men da spildevandet forventes at have et højt indhold af mælkesukker, er det biokemiske vandforbrug sat til 5%.

COD_H er værdier opnået med HACH udstyr.

Tabel 5 Balanceberegninger for analyser fase 4

Det kan noteres, at COD filt_H for udrådnat spildevand er fundet til 291 mg/l, analyseret med HACH.

Ved sammenlægning af de 2 sider af balanceberegningerne kan det konstateres, at der for alle beregninger er store afvigelser i balancerne. Det er ikke umiddelbart muligt at finde én forklaring på så store afvigelser bortset fra, at der i perioder har været nogen slamflugt fra anlægget. Det kan da konstateres, at sådan en slamflugt ikke indgår i hverken TS, VS eller COD koncentrationerne ud. En mulighed kunne være akkumulering af bakterietørstof i UASB reaktoren. Dette burde imidlertid medvirke til forøget produktion af biogas, hvilket ikke er tilfældet. I modsætning hertil er gasproduktionen faldet i forhold til fase 3 resultatet.

Metankoncentrationen i den producerede biogas har også igennem denne periode været 89%. Igen er det er en meget høj koncentration, og i denne sammenhæng skal det, ud over akkumulering af kultveiltede som bikarbonat, ses i forhold til den lave gasproduktion.

Som det ses, er COD værdien i den brint, der indgår som biokemisk bundet vand i biogas, herunder metan, ikke beregnet.

4.5 Balanceberegninger for driftsfase 5

I fase 5 er belastningen på anlægget reduceret fra gennemsnitligt 6,4 til gennemsnitligt 5,2 kg COD/m³ døgn.

Nedenstående tabel viser balanceberegningerne for de forskellige analyser. Alle data er baseret på 1.000 l / 1.000 kg spildevand til anlægget.

Variabel	enhed	Ind	+	vand	=	ud	+	biogas	+	bakteriemasse
Vådvægt	kilo	1.000,0			=		+	0,58	+	0,06
COD _H	kilo	3,91			=	1,31	+	1,79	+	0,07

COD_H er værdier opnået med HACH udstyr.

Tabel 6 Balanceberegninger for analyser i fase 5

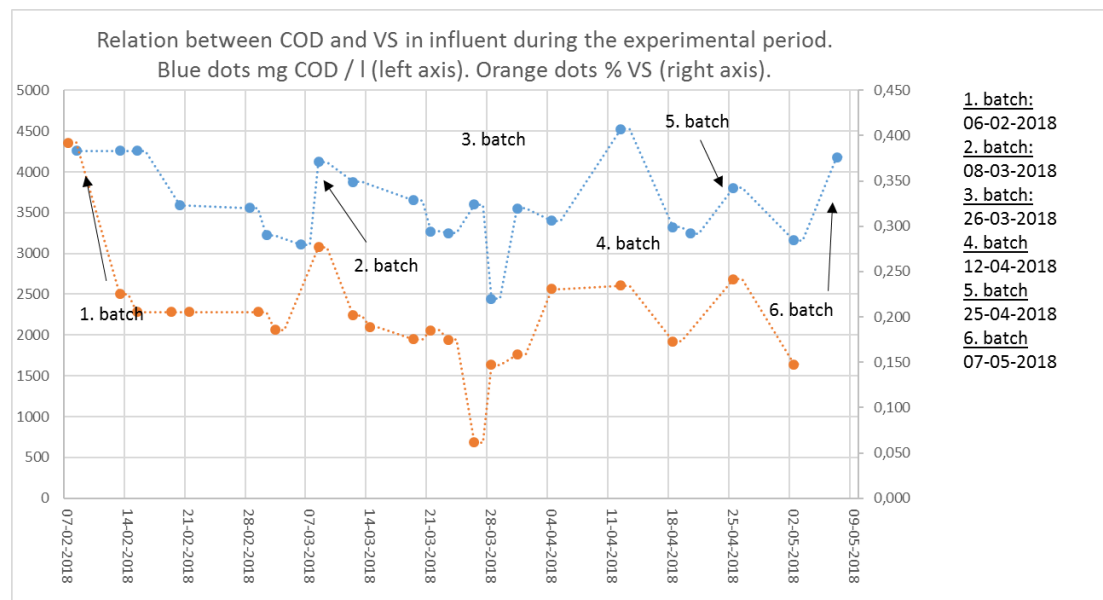
Det kan noteres, at COD filt_H for udrådnat spildevand er fundet til 309 mg/l, analyseret med HACH.

Som det ses, er COD værdien i den brint, der indgår som biokemisk bundet vand i biogas, herunder metan, ikke beregnet.

Metankoncentrationen har igennem perioden været 90%, og afviger således ikke videre fra metankoncentrationen i de 2 foregående faser.

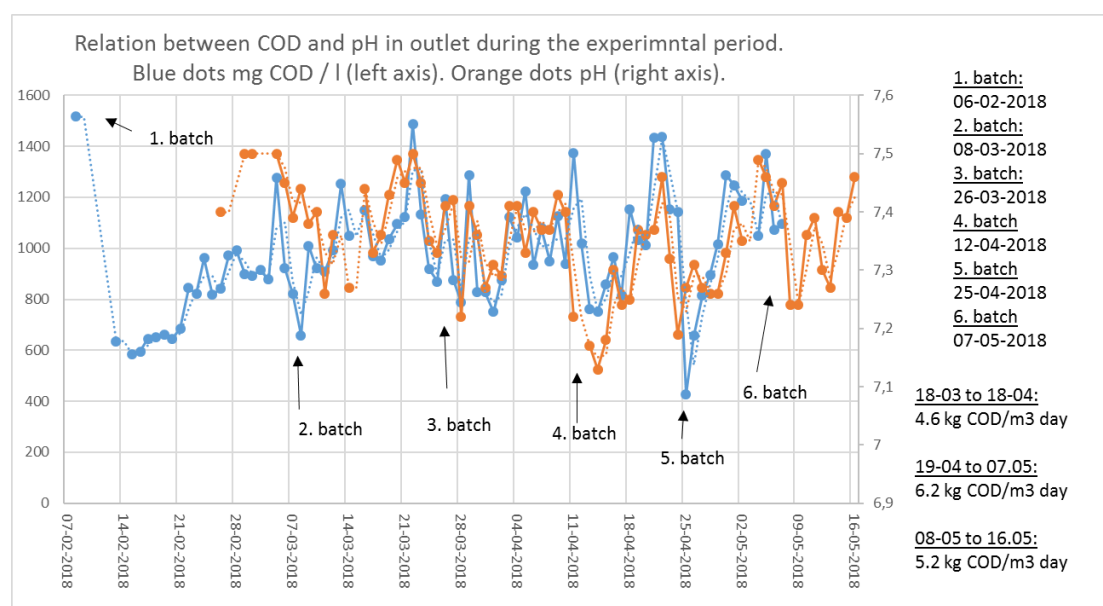
4.6 Organisk belastning

Den organiske belastning af bioreaktoren er beregnet gennem hele forsøgsperioden. Som tidligere nævnt er der analyseret for indhold af COD og VS indholdet i spildevandet, der er tilført forsøgsreaktoren.



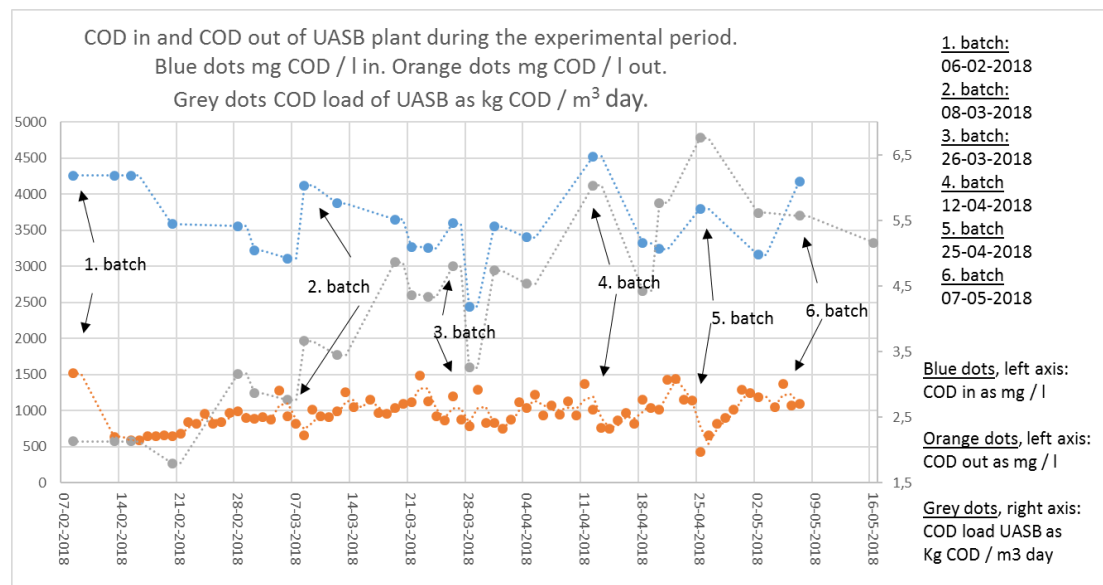
Figur 1 Det organiske indhold i spildevandet til forsøgsanlægget målt som COD og VS

Som det se af figuren har COD indholdet i tilløbet til forsøgsanlægget ligget mellem 2.500-4.500 mg/l. Det ses også, at kurverne for COD og VS følger hinanden gennem forsøgsperioden. Her ud over ses tydelig tendens til, at såvel COD som VS falder hen over en batchperiode. Dette skal ses i forhold til, at pH i spildevandet til fortanken normalt har ligget på cirka 11, men at spildevandet til tanken ved sammenblanding med spildevand i tanken har medvirket til et umiddelbart pH-fald. Dette skyldes givetvis mikrobiel forsurening af spildevandet, og ved denne forsurening omsættes noget organisk stof. Af denne grund reduceres COD og VS indholdet i spildevandet i fortanken.



Figur 2 Det organiske indhold målt som COD og pH værdien er målt i udløbet

Som det ses af figuren har COD indholdet i afløbet fra forsøgsanlægget ligget mellem 600-1.500 mg/l. Tilsvarende har pH værdien i afløbet ligget mellem 7,1-7,5.

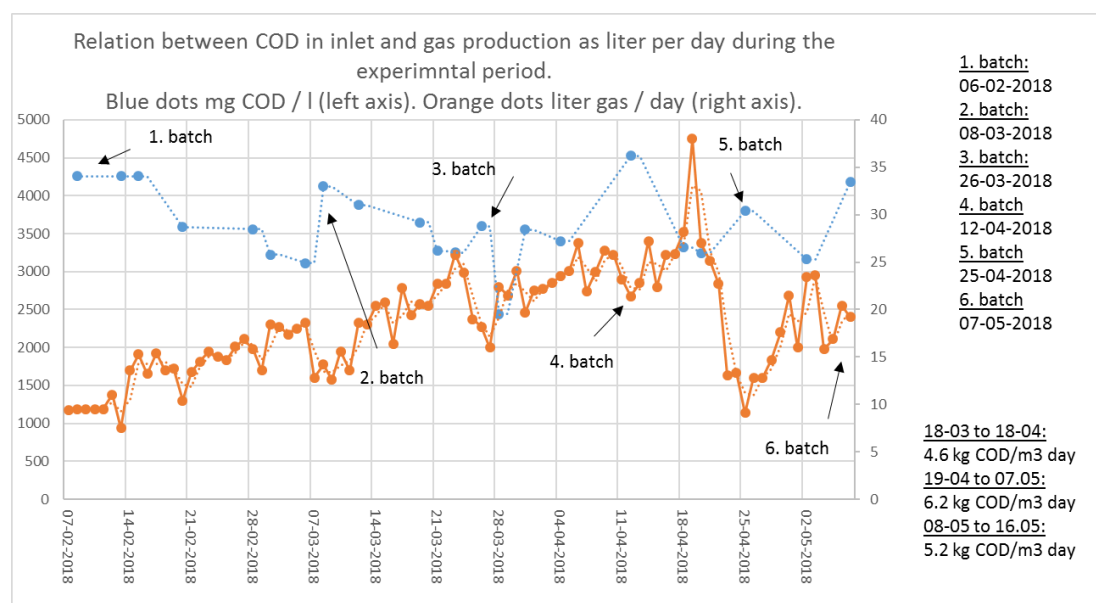


Figur 3 Den målt koncentration af COD i ind og udløb gennem forsøgsperioden. Desuden angivelse af den organiske belastning af reaktoren i forsøgsperioden

Figuren viser, at der er tendens til, at når COD i spildevandet stiger, stiger COD i udløbet fra anlægget også. Belastningen på anlægget har varieret noget i forsøgsperioden, hvilket naturligt også vil være tilfældet i fuld skala. Det ses, at anlægget optager COD variationen uden at der sker voldsomme stigninger i COD koncentrationen ud, dog således at gennemsnittet for COD ud ligger og varierer noget omkring 1.000 mg/l med udsving fra cirka 500 til 1.500 mg/l.

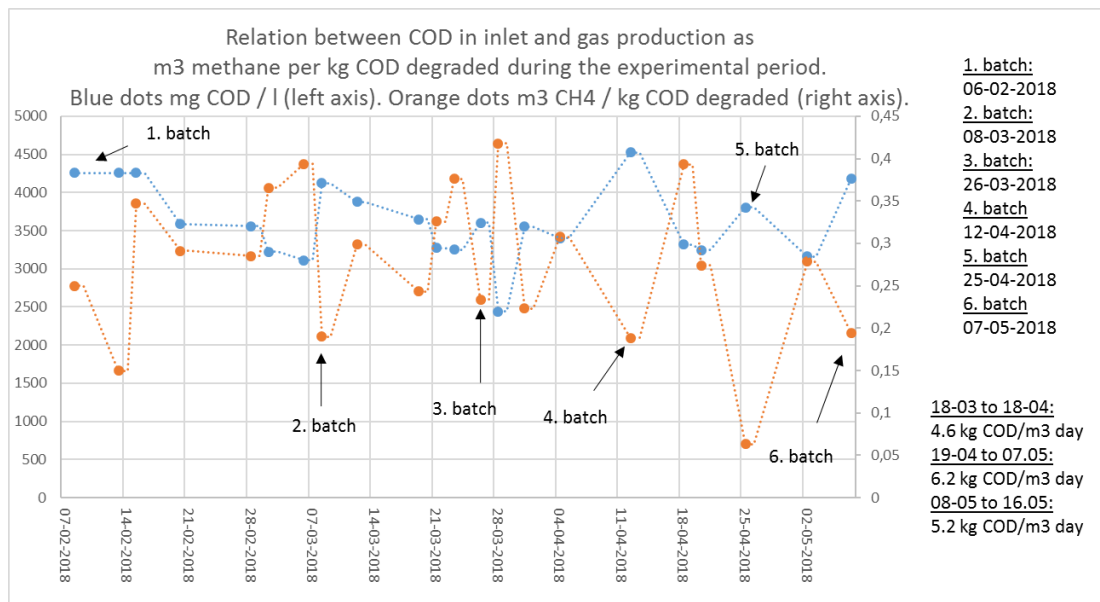
4.7 Biogasproduktionen

Biogasproduktionen fra forsøgsanlægget er målt gennem hele driftsperioden ved opsamling af den producerede biogas i en gasklokke.



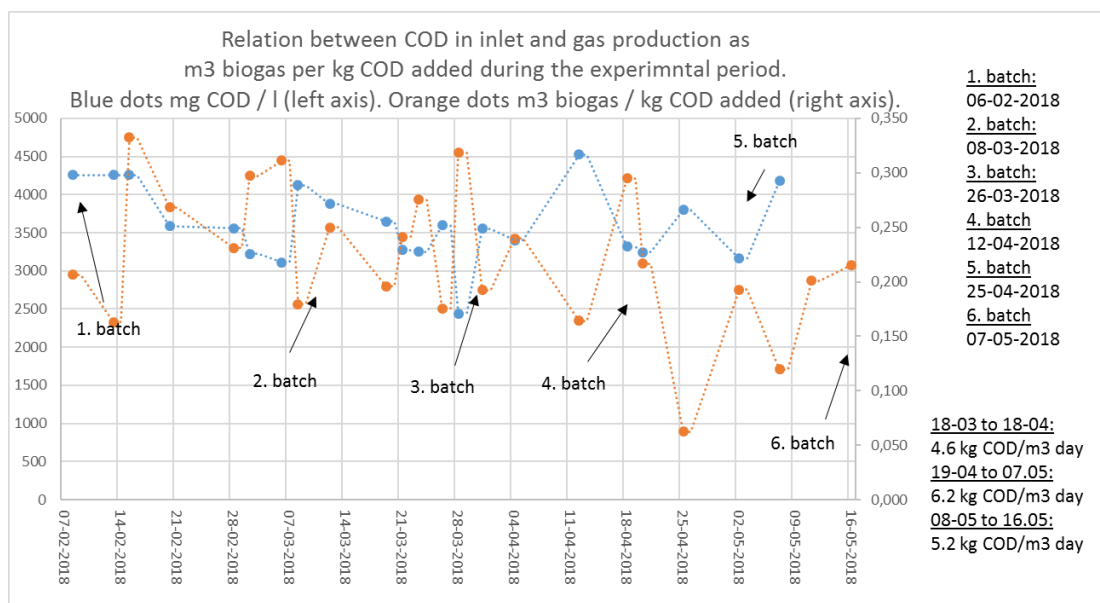
Figur 4 Forholdet mellem den organiske belastning og gasproduktinen

Som det fremgår af figuren har gasproduktionen været stigende gennem forsøgsperioden frem til 21-04, hvor der er sket et betydeligt fald med den forøgede belastning fra 19-04. Der har frem til 07-05 gentagne gange været meget SS i prøver udtaget til analyse, så det kan forventes, at reduktionen i biogasproduktionen igennem perioden frem til 08-05 skyldes slamflugt med bakteriemasse.



Figur 5 Forholdet mellem COD i tilført spildevand og metanproduktionen i forhold til omsat COD

Forløbet viser, at der er stor variation i værdien for m³ metan/kg COD. Den teoretiske værdi er 0,35, og der ses en synlig tendens til, at forøget COD belastning kan påvirke metan-produktionen ganske markant i negativ retning.



Figur 6 Forholdet mellem COD i tilført spildevand og gasproduktionen i forhold til COD

Som for den COD-specifikke metanproduktion ses også for gasproduktionen et væsentligt fald i forbindelse med forøgelse af belastningen fra 19-04. Ligeledes ses, at med belastningsreduktionen per 08-05 stiger gasproduktionen igen.

4.8 Resultater af efterudrådninger

Der er udført nogle få forsøg med efterudrådning af afgasset spildevand fra UASB reaktoren for at fastlægge i hvilken udstrækning, der er biogaspotentiale i den afgassede masse.

Nedenstående tabel viser resultaterne af efterudrædningsforsøgene samt resultatet af et enkelt forsøg med testudrådning af spildevand. Som for ovenstående balanceberegninger er de variable angivet i forhold til 1.000 l spildevand.

De nedennævnte forsøg er udført på spildevand fra fase 3 driftsperioden, hvor anlægget er i stabil drift ved medium COD belastning.

Dato for prøve	31-03-2018	04-04-2018
Antal døgn	15	15
M ³ biogas / m ³ spildevand	0,30	0,22
M ³ biogas / kg TS	0,139	0,082
M ³ biogas / kg VS	0,596	0,145
Døgn for gasproduktion i "0"	9	10

De opnåede data viser, at der kan påregnes en betydelig stabilisering af bakteriekulturen over de 4 døgn, der er mellem de 2 prøveudtagninger. Til sammenligning har biogasproduktionen i m³ per m³ spildevand på samme datoer været 0,68 henholdsvis 0,82, hvor gennemsnittet for hele fase 3 har været 0,80.

Til kontrol på omsætningen i UASB anlægget er der desuden udført et forsøg med tilsats af ubehandlet spildevand til samme udrådnete spildevand som efterudrædnet fra 04-04-2018.

Dato for prøve	04-04, fase 3, testudrådning [§]
Antal døgn	15
M ³ biogas / m ³ spildevand	0,96
M ³ biogas / kg TS	0,239
M ³ biogas / kg VS	0,410
Døgn for gasproduktion i "0"	10

§: Ved dette forsøg er der tilsat ubehandlet spildevand til en udrådnet masse som sidestillede 04-04. Disse værdier angiver således biogasproduktionen på ubehandlet spildevand, ikke som efterafgasning

Med reference til ovennævnte 0,80 m³ biogas per m³ spildevand ses, at ved fuldstændig udrådning er det muligt at opnå 0,96 m³ biogas per m³ spildevand.

Summen af opnået i UASB anlægget og efterudrådning for 04-04 giver 1,04 m³ biogas per m³ spildevand mod de 0,96 opnået i forsøget med det ubehandlede spildevand. Der er således tale om en afvigelse på mindre end 10%, hvilket viser, at testudrædningen sandsynligvis kan benyttes som retningsgivende for biogaspotentialet i spildevandet og restgaspotentialet ved efterudrådning i spildevandet fra UASB anlægget.

5 Diskussion

5.1 Vurdering af TS og VS analyser

TS analysen ved tørring vil fordampe flygtige organiske syrer, for så vidt pH er let sur. I denne sammenhæng er det ubehandlede spildevand typisk neutralt med en pH lige under 8. Det peger i retning af, at kun en lille del af de flygtige syrer vil fordampe ved tørringen.

Under henvisning til appendiks 3 kan det noteres, at der er kuldannelser ved udglødning af tørret, ubehandlet spildevand. Dette betyder, at en lille del af det organiske stof i ubehandlet spildevand ikke udglødes ved analysen, hvorfor det dannede kul afvejes sammen med salte som aske. VS analysen kan derofr være en smule undervurderet svarende til den mængde kulstof, der ikke er iltet til kultveilte. Det er ikke muligt at vurdere størrelsesordenen af dette, men den forventes at være beskeden.

Der er ikke fundet tilsvarende forhold for det behandlede spildevand. Såvel TS som VS analyserne på behandlet spildevand påregnes derfor at være inden for usikkerheden på prøveudtagningen.

5.2 Vurdering af COD analyser

Der er lavet COD analyser såvel med HACH som ved DS/ISO metoden under fase 3. I almindelighed ligger værdierne for HACH over værdierne for DS/ISO som gennemsnitligt 3.446 og 2.945 for ubehandlet spildevand henholdsvis 1.005 og 892 for behandlet spildevand. Det er en afvigelse på 17 henholdsvis 13% for HACH resultaterne i forhold til DS/ISO resultaterne.

Vi skal derfor regne med, at værdierne for HACH analyserne er let overvurderede. Under henvisning til ovenstående afsnit 3.3 kan vi derfor konstatere, at COD balancen baseret på DS/ISO viser en usikkerhed indenfor +/- 5%.

Appendiks 4 viser data for COD og VS i spildevandet i fortanken foran UASB anlægget. For almindeligt spildevand er forholdet typisk cirka 1,2 kg COD / kg VS. I denne sammenhæng er forholdet referende til HACH og DS/ISO analyserne beregnet til 2,01 og 1,72 for ubehandlet spildevand henholdsvis 1,16 og 1,03 for udrådnat spildevand.

Under henvisning til ovenstående skal det noteres, at VS analyserne for ubehandlet spildevand forventeligt er undervurderede, hvorfor det faktiske forhold for COD/VS nok vil være lavere end beregningerne angiver.

5.3 Vurdering af VFA analyser

Balancerne for flygtige organiske syrer viser, at der sker en betragtelig reduktion af specielt propionsyre over anlægget. Denne er højere end for eddikesyre, hvilket er bemærkelsesværdigt, idet propionsyre er blokerende for de metanbakterier, der spaltes eddikesyre til metan og kultveilte. Det kan derfor konstateres, at anlægget inkluderer en bakteriekultur, der effektivt omsætter propionsyrer, formentlig til eddikesyre, kultveilte og brint / myresyre.

I tal er reduktionen af propionsyre på cirka 90% og af eddikesyre på cirka 82%. Normalt skulle der forventes et omvendt resultat.

5.4 Vurdering af kvælstofanalyser

Kvælstofanalyserne synes lidt usikre, idet koncentrationen af amm-N ud af anlægget modsvarer koncentrationen af tot-N ind i anlægget. Det er i praksis ikke muligt.

N-analyserne skal derfor tages med noget forbehold. Det er imidlertid interessant, at der alt andet lige sker en væsentlige stigning i forholdet mellem amm-N og tot-N igennem anlægget fra 0,66 til 0,86. Dette viser, at der er en ikke ubetydelig mineralisering af protein.

5.5 Vurdering af fosforanalyser

I korthed kan det noteres, at der er god balance mellem P ind og ud af anlægget. Der er således ikke konstateret en ophobning af P-salte i anlægget.

5.6 Vurdering af metananalyser

Metankoncentrationen i den producerede biogas har indledningsvist i forsøgsperiodens fase 1 været relativt lav på knap 80%. Igennem driftsfaserne 3, 4 og 5 har koncentrationen været stabil på 89 – 90% metan lige bortset fra belastningsforøgelse under forsøgsfase 4, hvor koncentrationen faldt til 87%.

Under alle omstændigheder ligger metankoncentrationen højt og ensartet i hele den del af projektet, hvor anlægget belastes med mejerispildevand.

Resultaterne tyder således på, at metankoncentrationen stort set er upåvirket af belastningen med COD igennem forsøgsperioden. Der må påregnes en mindre variation på analyserne, og dersom denne sættes til +/- 2%, falder de fleste analyser inden for området 89 +/- 2%.

6 Forslag til fuldskala anlægsopbygning

6.1 Spildevandet

I de efterfølgende beregninger er der taget udgangspunkt i følgende spildevandsforhold for Thise Mejeri:

- 600 m³ spildevand/døgn
- COD cirka 4.000 mg/l
- 2.400 kg COD / døgn

Ved at behandle spildevandet i et biogasanlæg inden udsprøjtning eller udsivning i den eksisterende pilekultur vil mejeriet opnå væsentlige mindre gener med lugt og desuden forbedre driften af de eksisterende faciliteter.

6.2 Biogasproduktionen

Biogassen produceret i forsøgsperioden har haft et udsædvanligt højt metan indhold på 89-90%.

På basis af de gennemførte forsøg kan der fastsættes en gasproduktion på cirka 0,9 m³ biogas/m³ spildevand eller 0,8 m³ metan/m³ spildevand ud fra en gennemsnitsbetragtning.

Den potentielle gasproduktion under de almindelige betingelser kan således blive cirka (0,9 m³ biogas/m³ spildevand * 600 m³ spildevand/døgn) 540 m³ biogas/døgn eller (0,8 m³ metan/m³ spildevand * 600 m³ spildevand/døgn) 480 m³ metan/døgn.

Under forudsætning af en forholdsvis konstant produktion året rundt vil dette give anledning til en potentiel biogasproduktion på ca. 195.000 m³/år med en metan produktion på ca. 175.000 m³/år.

6.3 Anlægsopbygning

Med den potentielle biogasproduktion på spildevandet fra Thise Mejeri kan det overvejes, om det vil være hensigtsmæssigt at etablere et fuldskala anlæg til produktion af biogas.

Ved en anlægsbelastning på mindre end 5 kg COD/m³ døgn vil dette medføre, at en fuldskala reaktor til Thise Mejeri skal være minimum 500 m³ anlægsvolumen.

I henhold til samtaler med driftspersonalet ønskes et anlæg i givet fald opdelt som 2 tankanlæg a cirka 300 m³ totalvolumen, gerne med komisk bund.

De gennemførte forsøg viser stor driftsstabilitet ved brug af en forblandetank for at forhindre forsuring af UASB anlægget. For fuld skala skal denne være cirka 150 m³. Denne tank bør have en væskesøjle på cirka 4 meter og være forsynet med røreværk.

Driftspersonalet har endvidere ytret ønske om at tilpasse et anlæg til 800 m³ spildevand/døgn ved den halve COD koncentration. Det giver en totalt set en reduceret belastning og betragtes som uproblematisk.

Førsøgsrapport Thise Mejeri, juni 2018

Der er foretaget et foreløbigt estimat på omkostningerne til etableringen af et fuldskala anlæg og disse vil være 5,5-6,0 mio. kr. eksklusive moms.

7 Konklusion

Konklusionen for anvendeligheden af den givne konstruktion for UASB anlæg kan i korthed affattes ved følgende nøgleerfaringer opnået i forsøgsperioden:

- Den testede anlægskonstruktion er i de givne dimensioner egnet til udrådning af industrispildevand ved tilbageholdelse af bakteriemasse, der kan omsætte organisk stof til biogas
- Spildevandet fra Thise mejeri har typisk et stofindhold på knap 3,5 kg COD / m³, 0,32 % TS og 0,18 % VS
- COD analysen udført med HACH giver højere analyseresultater end med DS/ISO. Afvigelsen er +17% for ubehandlet spildevand og +13% for udrådnings spildevand
- Anlægget viser god evne til at nedbryde organiske syrer til biogas. Det er i særlig grad tilfældet for propionsyre, der ellers er kendt som en organisk syre, der hæmmer de eddikesyrespaltende metanbakterier
- Der er ikke fundet logiske balancedata for N over anlægget. Analyserne viser en mineralisering af organisk N til ammoniak-N, men der er tilsyneladende nogle afvigelser i total N koncentrationen i det ubehandlede spildevand
- Der er fundet god balance på P over anlægget
- Spildevandet fra Thise mejeri har et biogaspotentiale på knap 1 m³ biogas/m³ spildevand med en metankoncentration på cirka 89 +/- 2 %.
- Anlægget i den givne konstruktion synes at have et maksimalt omsætningsniveau, der modsvarer cirka 1 l biogas / liter UASB reaktor time
- Anlægget kan ved stabil drift ved under 5 kg COD/m³ døgn eller 2,5 kg VS/m³ døgn omsætte cirka 75 % af det organiske stof målt som COD i mejerispildevand til biogas
- Anlægget kan ved stabil drift ved under 2,5 kg VS/m³ døgn omsætte cirka 50 % af det organiske stof målt som VS i mejerispildevand til biogas
- Anlægget fungerer ikke optimalt ved COD belastninger på over 5 kg COD/m³ døgn eller cirka 2,5 kg VS/m³ døgn
- Metankoncentrationen er igennem hele testperioden høj og omkring 89%

Det kan ikke konkluderes hvor stor en organisk belastning som COD henholdsvis VS et fuldskala anlæg kan belastes med. Det findes givet, at da fuldskala anlæg af UASB typen typisk har en væskesøjle på 4 meter, vil de hydrauliske funktioner afvige betydeligt fra funktionerne i Baby-UASB anlægget.

Det kan således ikke konstateres, at anlægget er i stand til effektivt at udrådne spildevand ved COD belastninger på over 5 kg COD/m³ døgn, hvor litteraturen typisk angiver belastningsniveauer på 5 til 15 kg COD/m³ døgn selv ved lavere temperaturer, helt ned til 20°C. Det er også typisk, at der opnås op til 85 % COD omsætning samt op til over 50% TSS omsætning, svarende til noget over 50% VS omsætning i fuld skala.

Det må således forventes, at Baby-UASB konstruktionen kan have betydelige begrænsninger i forhold til fuld skala, uden at det har været muligt at opnå sikkerhed for hvor stor, denne afvigelse kan være.

Bilagsoversigt

- Bilag 1 Systemelementer i Baby-UASB anlæg
- 2 Erfaringer med drift af biogasanlæg på mejerispildevand
- 3 Fotos fra laboratorieforsøg, BF og efterudrådning
- 4 Fotos af resultater af glødetabsanalyser

Bilag 1

Systemelementer i Baby-UASB anlæg

Fortank.

Euro-palle tank på 600 liter total volumen. Inklusive omrører, der på styreskabet og i styringen er anført som M3



Pumpestation.

Til højre doseringspumpe, på styreskabet anført som M1. Til venstre recirkulationspumpe, på styreskabet anført som M2.



Biogasproducerende anlæg.

Forrest til venstre blandetank på 3,6 liter, hvor spildevand kan blandes med recirkulation. Der ses normalt en mindre gasproduktion i blandetanken, der føres videre til reaktortanken som gasbobler i slangerne.

Bagest til venstre vandbad med varmespiral, hvor mediet varmes op af det varme vand i vandbadet.

Bagest til højre Baby-UASB reaktor-tanken på 18 liter væskevolumen, hvor mediet udrådnes, og hvor størstedelen af biogasproduktionen finder sted.

Forrest til højre overløbstanken på 2,7 liter, hvor det udrådne medie fra reaktortanken fordeles til recirkulationspumpe og til overløb.



Gasopsamlingsbeholder:

Gasklokke på 14 liter i vandbad til opsamling af produceret biogas.





Opstillingen af forsøgsanlægget i container hos Thise Mejeri.

Bilag 2

Erfaringer med drift af biogasanlæg på mejerispildevand

Indledning

Dette litteraturelement indeholder en gennemgang af en række udenlandske referencer for drift af biogasanlæg på spildevand fra mejerier eller tilsvarende spildevand.

Det er hensigten med dette afsnit at fokusere på de styrker og svagheder, som sådanne anlæg har i forhold til spildevand. Dette skal ses i forhold til, at teknologi til husdyrgødning, spildevandsslam og blandinger heraf er kendt, dansk teknologi, men at UASB anlæg ikke er en anerkendt teknologi i Danmark.

I Danmark findes ganske få anaerobe, biogasproducerende renseanlæg til industrispildevand, eksempelvis anlæggene hos Flensted Industries ved Grindsted samt Forenede Bryggerier og Haribos fælles anlæg ved Faxe. Det kan kort noteres, at disse anlæg har været i drift i flere årtier, og virker som for-rensesanlæg før afledning af det for-rensede spildevand til det kommunale kloaknet.

UASB anlæg konstruktion

I almindelighed er UASB anlæggene konstrueret som relativt lave tanke i stål eller beton med en væghøjde på cirka 4 meter. Der findes forskellige afledede konstruktioner, hvor anlæggene er opbygget med flere trin i højden, men principielt er den grundlæggende opbygning den samme.

Anlæggene er typisk med enten konisk bund med betydelig hældning eller flad bund. For mindre anlæg er der spildevandstilførsel i midten af bunden. For større anlæg kan der være en række studse med spildevandstilførsel placeret på langsgående forsyningsrør, der får tilført spildevand via en manifold. På denne måde kan spildevandet distribueres ligeligt over reaktorens bundareal.

I toppen af anlæggene er der typisk en 3-fase adskiller, der fungerer til at adskille slampartikler og gasbobler, samt fungerer som overløb. Herfra kan der være recirkulation til rørsystemet i tankbunden.

Typisk er pumpesystemet konstrueret til en vertikal væskehastighed på i størrelsesordenen 0,7 til 1 meter per time.

Belastningsforhold

Belastningen med organisk stof på UASB anlæg er normalt høj. Dette skyldes, at 34-fase adskilleren virker som en slamudskiller og tilbageholder partikler i reaktoren. På denne måde adskilles partikelopholdstiden fra væskeopholdstiden, og den organiske belastning, typisk angivet som kg COD / m³ døgn kan være stor.

Effektivitet af UASB anlæg

Mejerispildevand er kendetegnet ved at være ganske tyndt, altså med et lavt indhold af organisk stof og næringssalte. Alt andet lige betyder dette, at væskeopholdstiden i et UASB anlæg til mejerispildevand normalt vil være i størrelsesordenen timer, ikke i størrelsesordenen døgn.

Spildevandet i denne sammenhæng har følgende stofindhold i henhold til analyser:

- COD cirka 3.500 mg / l
- Maksimal COD forventet at være 5.000 mg / l
- Tot-N cirka 110 mg / l
- Ammonium-N cirka 80 mg / l
- Tot-P cirka 25 mg / l
- Myresyre op til 25 mg / l
- Eddikesyre op til 600 mg / l
- Propionsyre op til 250 mg / l
- pH 7,5 – 11,5
- temperatur 15 – 25°C

I almindelighed forventes spildevandet at være basisk, når det forlader mejeriet. Det kan imidlertid hurtigt syrne, især i sommerperioden. En udligningstank vil også fungerer som et forsøringsanlæg, der vil sænke pH. I denne sammenhæng er der imidlertid ikke observeret pH under 7,5 selv ved ugelang henstand.

Reference C giver et overblik over erfaringerne så langt tilbage som i 1984 for brug af UASB anlæg på spildevand, der kan sammenlignes med mejerispildevand. Det angives, at anlæggene kan være ganske effektive fra 20°C og op i temperatur, samt at den organiske belastning typisk ligger mellem 5 og 15 kg COD / m³ døgn.

Reference E viser, at pH i spildevandet har betydelig indvirkning på dels COD nedbrydningen til organiske syrer og dels biogasproduktionen. Ved lav pH, 4 til 4,5 produceres overvejende ethanol og propionsyre, mens ved højere pH, 6 til 6,5 produceres overvejende eddikesyre og smørsyre. Ved den høje pH værdi fås også en betydelig stigning i biogasproduktionen, hvilket dog ikke var målet med denne undersøgelse. Det kan noteres, at eddikesyre umiddelbart kan nedbrydes til biogas mens specielt propionsyre generelt nedbrydes langsomt i biogasproducerende anlæg ud over at være hæmmende for de eddikesyrespaltende bakterier.

I reference F uddybes dette yderligere således, at højere COD koncentrationer alt andet lige favoriserer produktionen af alkoholer og brint. Denne produktion fandt især sted på basis af mælkesukker, over 95 %, mens protein blev omsat med 65 til 85 % og fedtstoffer med 12 til 42 %. Alt andet lige betyder dette, at når der ikke er en effektiv omsætning af organisk stof til biogas, er det langt overvejende kulhydrater, der er medvirkende til forsuring af spildevandet.

Reference G beskriver effektiviteten i et fixed film anlæg ved 22 til 26°C, der tilføres væskefraktionen fra gylle fra malkekvæg. Det skal noteres, at COD i spildevandet er meget højt, nemlig 39.000 mg / l. Ved en belastning på cirka 8 kg COD / m³ døgn fås en COD reduktion på 63,5 % hvor omsætningen i et foregående forsøg i laboratorie skala gav en COD omsætning på mellem 28,3 og 82,1%.

Reference H beskriver omsætning af mejerispildevand i 1-trins UASB anlæg. Der er opnået en COD reduktion på mere end 85% og en TSS reduktion på mere end 55% ved en COD koncentration på cirka 1.500 mg/l. Gasproduktionen var cirka 1 m³/m³ spildevand.

Reference I give en udtømmende gennemgang af biogasproduktion på mejerispildevand med en række forskellige typer biogasanlæg. Konklusionerne er i korthed, at 2-trins anlæg er betydeligt mere effektive end 1-trins anlæg samt at tilsats af mikro-næringsalte nærer væksten af brintomsættende metanbakterier. Herved ændres omsætningen af mælkesukker fra produktion af brint og propionsyre til produktion af eddikesyre som almindeligste mellemprodukter før metanproduktionen.

Reference J beskriver omsætning af mejerispildevand i anaerobe sequencing batch systemer, opbygget i 2 trin. Det vises, at termofil forbehandling og mesofil udrådning (55/35C) er mere effektiv og giver højere VS omsætningsrater end mesofil forbehandling og udrådning (35/35C), samt at denne type anlæg er effektive op til en belastning mindre end 6 kg VS/m³ døgn. Der opnås en VS omsætning på mere end 40%. Den producerede biogas indeholder 62 til 66% metan.

Behov for mikro-næringsalte

Proteinerne i mælk kan indeholde en del svovl. Der ud over er det kendt, at der bruges forskellige syrer i produktionen til rør- og tankrensning. Derfor kan spildevandet indeholde en hvis koncentration af organisk og uorganisk S, der igennem et biogasanlæg i stor udstrækning vil omdannes til svovlbrinte.

Alkaliiteten i tyndt spildevand er kendt for at være lav. Det betyder, at der ikke kan tilbageholdes videre mængder svovlbrinte i væsken, da denne kun svagt sure gas ikke i videre udstrækning vil være dissociert. Der er således risiko for, at produceret svovlbrinte dels forurener den producerede biogas betydeligt, dels binder mikro-næringsalte i væsken. Ved sådan en binding af mikro-næringsalte vil deres tilgængelighed begrænses, og der kan være underskud af saltene i forhold til den bakterievækst, der er ønskelig i forbindelse med omdannelse af organisk stof til biogas.

Reference A beskriver forhold for drift af biogasproducerende anlæg uden og med tilsats af en blanding af jern og mikro-næringsalte. Der opnås med tilsats af små mængder blanding en forøgelse af biogasproduktionen med op til 30%, ud over at koncentrationen af flygtige organiske syrer, herunder især propionsyre reduceres betydeligt. Endelig noteres det, at jern stimulerer produktionen af extra-cellulær organisk masse, der medvirker til gruppering af bakterier i granula.

Helt tilsvarende effekt på omsætning af organisk stof til biogas opnås ved tilsats af jernoxid til spildevand fra en sukkerfabrik, reference B.

Reference D viser, at tilsats af jern har positiv indvirkning på biogasproduktionen fra langkædede fedtsyrer, her stearinsyre, der har vist sig at have negativ indvirkning på effektiviteten af β -oxidationen. Ved et COD / Fe forhold på 20 kunne stearinsyre omsætningen forøges med en faktor 1,6.

Referenceliste

- A. Westerholm *et al.*
Trace element and temperature effects
on microbial communities and links to biogas digester performance at high ammonia
levels
Biotechnol Biofuels (2015) 8:154
- B. John J. Ambuchi *et al.*
Response of anaerobic granular sludge to iron oxide nanoparticles and
multi-wall carbon nanotubes during beet sugar industrial wastewater
treatment
Water Research 117 (2017) 87-94
- C. Lettinga, G. *et al.*
High-Rate Anaerobic Waste-Water Treatment Using the UASH Reactor under a Wide
Range Of Temperature Conditions
Biotechnology and Genetic Engineering Reviews 2. October 1984
- D. Ahmed, Z. *et al.*
Effect of divalent iron on methanogenic fermentation of fat-containing wastewater
Environ. Eng. Res. 6,3. (2001) 139 – 146
- E. [Yu, H. G.](#), [Fang, H. H.](#)
Acidogenesis of dairy wastewater at various pH levels.
Water Sci Technol. 45,10 (2002) 201 – 206.
- F. [Yu, H. G.](#), [Fang, H. H.](#)
Acidification of mid- and high-strength dairy wastewaters
[Water Res.](#) 35,15 (Oct 2001) 3697 – 705.
- G. Nikolaeva, S. *et al.*
Dairy Wastewater Treatment by Anaerobic Fixed bed Reactors from Laboratory to
pilot-scale plant: A case study in Costa Rica Operating at Ambient Temperature
Int. J. Environ. Res., 7,3 (2013) 759 – 766
- H. Gotmare, M. *et al.*
Biomethanation of Dairy Waste Water Through UASB at Mesophilic Temperature
Range
IJAESt 8,1, (2011) 1 - 9
- I. Hassan, A. N., Nelson, B. K.
Invited review: Anaerobic fermentation of dairy food wastewater
J. Dairy Sci. 95 ©2012) 6188–6203
- J. Dugba, P.N., Zhang, R.
Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor
systems - thermophilic versus mesophilic operations
Bioresource Technology 68 (1999) 225-233

Bilag 3

Fotos fra laboratorieforsøg, BF og efterudrådning



2 timers bundfald på tv. Ubehandlet spildevand og th. udrådnat spildevand. BF resultaterne har varieret ganske betydeligt for begge typer spildevand gennem perioden dog således, at udrådnat spildevand hele tiden har udvist god BF.



Tv efterudrådnat spildevand fra UASB anlægget. Det efterudrådne spildevand udviser særdeles gode BF egenskaber.

Th afbrænding af produceret biogas i Bunsenbrænder. Næsten usynlig, blå flamme.

Begge fotos er fra slutningen af forsøgsfase 3. Metankoncentrationen på dette tidspunkt var 89%.

Bilag 4

Fotos af resultater af glødetabsanalyser



Glødetab af spildevand til UASB anlæg. Kuldannelserne er typiske for biomasse, der indeholder kulhydrater såsom sukker, glycerol eller tilsvarende. I praksis er det ikke muligt at lave korrekt glødetab på sukker, glycerol eller tilsvarende.



Glødetab for udrådnat spildevand fra UASB anlæg. Der er ingen kuldannelser i forbindelse med udglødningen. Dette viser, at kulhydraterne i spildevandet er næsten fuldstændigt nedbrudt.